

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 936 201 A2

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
18.08.1999 Bulletin 1999/33

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: C04B 24/10, C07H 3/00

(21) Numéro de dépôt: 99400294.7

(22) Date de dépôt: 09.02.1999

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Etats d'extension désignés:  
AL LT LV MK RO SI

(72) Inventeurs:  
• Mentink, Léon  
59800 Lille (FR)  
• Graux, Jean-Pierre  
62190 Lillers (FR)

(30) Priorité: 11.02.1998 FR 9801643

(74) Mandataire: Boulinguez, Didier  
Cabinet Plasseraud  
84, rue d'Amsterdam  
75440 Paris Cedex 09 (FR)

(71) Demandeur: Roquette Frères  
62136 Lestrem (FR)

(54) **Adjuvants pour liants minéraux, à base de sucre (oxydé) et de sucre hydrogéné, liants minéraux adjuvantés et leur procédé de préparation**

(57) L'invention a pour objet un nouvel adjuvant pour liants minéraux constitué par une composition contenant à la fois un sucre ou un sucre oxydé et un sucre hydrogéné.

Le sucre oxydé peut notamment consister en de l'acide gluconique ou en l'un de ses sels ou en un hydrolysât d'amidon oxydé.

Le sucre hydrogéné peut notamment consister en du maltitol, du -sorbitol, du mannitol, du xylitol, de l'arabitol ou en un hydrolysât d'amidon hydrogéné contenant au moins 40 % en poids de maltitol.

Au sein de l'adjuvant, cette composition peut être associée à des adjuvants habituels tels que les phos-

phates, borates ou amines.

L'association d'un sucre ou d'un sucre oxydé et d'un sucre hydrogéné au sein de cette composition permet l'obtention d'effets de synergie, en particulier en termes de plasticité et de propriétés mécaniques des liants minéraux.

Les adjuvants revendiqués peuvent être utilisés aussi bien pour l'adjuvantation des ciments, des matières premières pour ciments, que pour l'adjuvantation des mortiers, coulis et bétons.

Ils peuvent également être utilisés dans d'autres domaines tels que, par exemple, l'industrie des plâtres, notamment en tant qu'agents complexants ou régulateurs d'hydratation ou de déshydratation.

EP 0 936 201 A2

## Description

**[0001]** La présente invention a pour objet des adjuvants pour les liants minéraux, à base d'eau moins un sucre ou un sucre oxydé et d'eau moins un sucre hydrogéné. Elle a également pour objet les liants minéraux adjuvés ainsi que leur procédé de préparation.

**[0002]** Par "liant minéral", on entend tout liant hydraulique, notamment toute poudre minérale, apte à former avec l'eau une pâte faisant prise et durcissant progressivement, même à l'abri de l'air. Classiquement, à température ambiante, un liant minéral commence à former avec l'eau une telle pâte dans un délai d'environ quelques minutes à moins de 48 heures, généralement entre environ 30 minutes et 24 heures. Cette définition s'applique, entre autres, aux ciments, aux chaux hydrauliques naturelles ou artificielles, aux mélanges tels que mortiers, coulis, enduits et bétons, à base de ciment broyé et/ou de chaux, d'eau et/ou de granulats (sables, graviers, cailloux, ...), aux matières premières entrant dans la fabrication des ciments tels que pouzzolanes, clinkers, laitiers, fillers calcaires et fumées de silice. Par "liant minéral", on entend aussi tout liant non hydraulique à base de sulfate de calcium, de gypse et/ou de chaux.

**[0003]** En fonction de leurs utilisation finale et conditions d'usage, il est parfois nécessaire d'ajouter aux liants minéraux des adjuvants tels que les agents de mouture ou auxiliaires de broyage, les plastifiants, les réducteurs d'eau-plastifiants et les super plastifiants. Ces adjuvants permettent par exemple de modifier la maniabilité, la prise, le durcissement, la résistance, la durabilité et/ou certaines autres propriétés du liant minéral.

**[0004]** De nombreux produits plastifiants-réducteurs d'eau ou super-plastifiants sont déjà utilisés, dont :

- les mélasses, qui sont des produits peu coûteux, fermentescibles et d'une efficacité limitée ;
- les lignosulfonates bruts, peu coûteux, mais qui provoquent un moussage des mortiers ou des bétons diminuant ainsi leur résistance à 28 jours ;
- les sucres, qui sont de bons plastifiants réducteurs d'eau mais fortement retardateurs de prise ;
- les sucres oxydés, très bons plastifiants réducteurs d'eau, retardateurs de prise, et qui permettent également d'améliorer la résistance à 28 jours comme décrit dans les brevets FR N° 2 387 194 et GB N° 1 508 761 ;
- les condensats de naphthalène formaldéhyde sulfonés ou de mélamine formaldéhyde sulfonés, qui sont de très bons plastifiants, peu retardateurs de prise mais qui n'apportent cependant pas d'amélioration de la résistance à 28 jours et qui sont peu écologiques ;
- les polyacrylates qui sont des super-plastifiants faiblement retardateurs de prise qui n'améliorent cependant pas ou peu la résistance à 28 jours ;
- les sucres hydrogénés, qui sont des plastifiants-réducteurs d'eau, comme décrit dans le brevet FR 2 726 550, mais qui sont cependant nettement moins retardateurs que les sucres oxydés tout en améliorant la résistance à 28 jours, comme il résulte du brevet américain US N° 4 073 658 ; les sirops de sucre hydrogénés sont également décrits comme agent de mouture, comme les sirops de glucose oxydés, selon le brevet EP N° 0 695 557 ;
- des copolymères du styrène et de l'anhydride maléique qui sont à la fois des superplastifiants et des agents de mouture comme il résulte du brevet FR N° 2 744 714.

**[0005]** Actuellement, pour la préparation des ciments, la tendance est à utiliser des produits moins chers que le clinker. Cependant, le clinker confère une bonne résistance à 28 jours. Il existe donc un besoin en un adjuvant permettant de corriger la résistance à 28 jours de ciments ne contenant pas ou contenant peu de clinker.

**[0006]** Par ailleurs, en ce qui concerne les mortiers, coulis et bétons, l'industrie est à la recherche de plastifiants et de réducteurs d'eau ou de super-plastifiants qui soient écologiques et qui confèrent à la fois une très bonne plasticité avec peu de retard de prise, des résistances au jeune âge, i.e. entre 8 et 24 heures, suffisantes pour permettre des décoffrages rapides et des résistances à 28 jours si possible améliorées.

**[0007]** Les sucres (oxydés, hydrogénés) sont des produits biodégradables, issus de matières renouvelables. Ils présentent cependant un certain nombre d'inconvénients.

**[0008]** Les sucres (oxydés) confèrent généralement des retards de prise importants générant des résistances mécaniques au jeune âge extrêmement faibles, ne permettant pas d'ordinaire un décoffrage du liant minéral. Les sucres hydrogénés, moins plastifiants et moins retardateurs, sont eux très sensibles à la nature et à la composition des liants minéraux. Leur efficacité dépend notamment de la nature et de la composition du ciment utilisé. Il convient donc souvent de ré-ajuster leurs dosages d'une préparation de liant minéral à l'autre. En outre et comme l'a constaté la Demanderesse, un sucre hydrogéné tel que le sorbitol donne lieu à des phénomènes de "fausse prise".

**[0009]** De plus, les sucres et sucres hydrogénés jouent, dans certains cas, une fonction d'agents viscosifiants comme il résulte de la demande de brevet WO 97/27152.

**[0010]** Il existe donc un besoin en un adjuvant écologique, permettant d'obtenir un bon compromis entre le retard de prise, la plasticité, la résistance mécanique au jeune âge et la résistance mécanique à 28 jours.

**[0011]** Dans le cadre de la présente invention, on entend par plasticité du liant minéral la capacité d'obtenir un état rhéologique dans lequel le liant minéral est manipulable, coulable ou pompable. La mesure de la plasticité est effectuée

selon la méthode normalisée CEN 196-01 par laquelle on mesure, en mm, l'étalement d'un volume donné de liant minéral sur une table à chocs.

**[0012]** Le début et la fin de prise sont mesurés à l'aide d'un prismètre automatique de marque "ACMEL". La résistance mécanique au jeune âge est mesurée sur une éprouvette de liant minéral selon la norme CEN 196-01 précitée et ce, 17 ou 24 heures après la fabrication de l'éprouvette. Cette résistance mécanique au jeune âge doit, en général, être supérieure à 5 MPa pour permettre un décoffrage. Par ailleurs, la résistance à 48 heures, à 14 ou 28 jours des liants minéraux est également mesurée selon la norme précitée CEN 196-01.

**[0013]** La Société Déposante a eu le mérite de trouver, après de nombreuses recherches, qu'un adjuvant répondant aux exigences précitées de la technique actuelle, pouvait consister en une composition particulière contenant des pourcentages sélectionnés en, respectivement, au moins un sucre ou un sucre oxydé et au moins un sucre hydrogéné.

**[0014]** La présente invention a donc pour objet un adjuvant pour liants minéraux caractérisé en ce qu'il comprend une composition contenant :

- (A) de 1 à 99 %, de préférence de 3 à 75 %, et plus préférentiellement encore de 5 à 60 %, en poids, d'un sucre ou d'un sucre oxydé, et
- (B) de 99 % à 1 %, de préférence de 97 à 25 %, et plus préférentiellement encore de 95 à 40 %, en poids, d'un sucre hydrogéné, ces pourcentages étant exprimés en poids sec par rapport au poids total de sucre ou de sucre oxydé et de sucre hydrogéné contenu dans ladite composition.

**[0015]** Il a notamment été constaté, de manière surprenante et inattendue, que la substitution d'une partie du sucre (oxydé) par un sucre hydrogéné permettait de réduire le retard de prise, et par là même d'augmenter la résistance au jeune âge et ce, d'une manière beaucoup plus conséquente que ce qui était prévisible en tenant compte des quantités respectives de sucre (oxydé) et de sucre hydrogéné contenus dans l'adjuvant. Des effets de synergie ont pu être également mis en évidence pour les résistances à 48 heures, à 14 jours et/ou à 28 jours.

**[0016]** Ceci est d'autant plus surprenant qu'il a été décrit dans le brevet FR 2 568 245 des effets de synergie totalement contraires entre d'une part un sucre oxydé comme l'acide gluconique et d'autre part un sucre hydrogéné comme le sorbitol. L'exemple 1 et la figure 1 dudit brevet montrent que dans une composition particulière, à savoir une composition de prévention de la rouille à base de ciment Portland, de latex, d'acide gluconique et de sorbitol utilisée comme bain de trempage d'armatures d'acier destinées à renforcer un béton, l'association entre le sucre oxydé et le sucre hydrogéné crée un effet de synergie en termes d'augmentation du retard de prise. Cet effet est d'ailleurs tellement important que ladite composition ne fait pas prise même après 12 jours et peut être réutilisée sous forme de bain pendant un temps indéfini (de 2 à 110 jours). Il s'ensuit qu'une telle composition, laquelle reste indéfiniment liquide à température ambiante, ne peut être qualifiée de "liant minéral" au sens de la présente invention.

**[0017]** Rien ne laissait donc soupçonner les effets de synergie mis en évidence par la Demanderesse entre sucre (oxydé) et sucre hydrogéné.

**[0018]** Dans le cadre de la présente invention, on entend notamment par "sucre", les monosaccharides, disaccharides, trisaccharides, oligosaccharides et polysaccharides, linéaires, cycliques ou branchés, ainsi que les mélanges de ces produits tels que les hydrolysats d'amidon ou d'inuline. De manière avantageuse le sucre est choisi dans le groupe comprenant le glucose, le fructose, le xylose, l'arabinose, le lactose, le maltose, le maltotriose, les dextrines, les hydrolysats d'amidon, ces derniers étant préférés, et les mélanges quelconques de ces produits. Le sucre peut se présenter sous une forme solide, cristallisée ou non, pâteuse ou liquide. La matière sèche de ces formes de présentation ne constitue pas un paramètre limitatif dans le cadre de l'invention.

**[0019]** On entend notamment par "sucre oxydé" l'ensemble des produits résultant de l'oxydation, au moins partielle, de quelque manière que ce soit, en une ou plusieurs étapes, en un ou plusieurs endroits, des sucres précités. Il s'agit en particulier des produits d'oxydation du glucose, du xylose, de l'arabinose, du lactose, du maltose, du maltotriose, des hydrolysats d'amidon, et des mélanges quelconques de ces sucres.

**[0020]** Par "produit d'oxydation d'un sucre", on entend aussi bien l'ensemble des monoacides et des polyacides susceptibles d'être obtenus à partir d'un sucre (par exemple les acides gluconique, 2-cétogluconique, glucarique et gluconique obtenus à partir de glucose, l'acide maltobionique obtenu à partir du maltose) que les sels correspondants auxdits acides, dont notamment les sels de métaux alcalins et alcalino-terreux. Par "sucre oxydé" au sens de la présente invention, on entend également les dérivés des produits susmentionnés tels que les acides érythorbique, méthyl 2-céto gluconique et ascorbique et leurs sels correspondants.

**[0021]** L'oxydation d'un sucre peut être menée selon les variantes décrites au niveau des brevets EP 232 202, EP 233 816, WO 97/20860, FR 2 742 755 et EP 780 399 au nom de la Demanderesse. Le sucre oxydé est choisi de préférence dans le groupe comprenant l'acide gluconique, l'acide glucarique, l'acide xylonique, l'acide arabinonique, l'acide lactobionique, l'acide maltobionique, l'acide érythorbique, les hydrolysats d'amidon oxydés, leurs sels respectifs et les mélanges quelconques de ces produits.

**[0022]** Dans le cadre de la présente invention, on entend notamment par "sucre hydrogéné" l'ensemble des produits

résultant de la réduction, de quelque manière que ce soit, des sucres et sucres oxydés précités. De manière préférentielle le sucre hydrogéné est choisi dans le groupe comprenant le sorbitol, le mannitol, le xylitol, l'arabitol, l'iditol, le maltitol, le lactitol, le glucosido-1-6 mannitol, l'isomaltitol, le palatinol, l'érythritol, le maltotriitol, les hydrolysats d'amidon hydrogénés, les dextrines hydrogénées et les mélanges quelconques de ces produits. Par "sucre hydrogéné" au sens de la présente invention, on entend également les dérivés des sucres hydrogénés précités tels que les dérivés boratés comme, par exemple, les sirops boratés BOROSORB<sup>®</sup> commercialisés par la demanderesse.

[0023] De manière avantageuse, le sucre hydrogéné est choisi dans le groupe comprenant le sorbitol, le mannitol, le xylitol, l'arabitol, le maltitol, le lactitol, le maltotriitol, les hydrolysats d'amidon hydrogénés et les mélanges quelconques de ces produits. Les compositions contenant au moins 40 %, en poids (sec/sec) de maltitol ou de lactitol sont, à titre d'exemples, particulièrement performants en association avec des sucres (oxydés). L'adjuvant selon l'invention peut être entièrement constitué par la composition à base de sucre (oxydé) et de sucre hydrogéné décrite ci-avant ou comprendre, outre celle-ci, au moins un adjuvant traditionnel pour liants minéraux.

[0024] Des adjuvants traditionnels tels que les amines, notamment la triéthanolamine, les borates, sulfates, phosphates et sels de calcium peuvent être introduits en toutes proportions dans l'adjuvant conforme à l'invention, mais de préférence à raison de 0,1 à 20 %, ce pourcentage étant exprimé en poids sec par rapport au poids sec de la composition à base de sucre (oxydé) et de sucre hydrogéné contenue dans ledit adjuvant. Des pourcentages compris entre 0,5 et 15 %, en particulier entre 1 et 10 %, sont particulièrement avantageux.

[0025] Des adjuvants traditionnels tels que les dérivés de naphthalènes sulfonés ou de mélamines sulfonés, les polyacrylates, les lignosulfonates, les polyols autres que les sucres hydrogénés comme le glycérol et les glycols peuvent être introduits dans l'adjuvant en toutes proportions, de préférence à raison de 1 à 50 %.

[0026] La Société Demanderesse a notamment trouvé que l'utilisation concomitante de certains adjuvants usuels permettait l'obtention d'effets de synergie en termes de plasticité et de propriétés mécaniques.

[0027] L'adjuvant selon l'invention peut lui-même se présenter sous forme liquide, pâteuse ou solide. Il est tout-à-fait approprié pour être utilisé comme adjuvant pour ciment et ce, avant, pendant et/ou après broyage, comme décrit par exemple au niveau du brevet FR N° 2 744 714 précité, ou adjuvant pour les chaux hydrauliques. Il est également tout-à-fait approprié pour être utilisé comme adjuvant pour bétons, coulis et mortiers, qu'ils soient liquides ou solides.

[0028] Le taux d'introduction de l'adjuvant selon l'invention se situe en pratique entre 0,001 et 5 % exprimé en poids sec d'adjuvant par rapport au poids sec total de matière(s) première(s) pour ciment, de ciment, et/ou de chaux contenu dans le liant minéral.

[0029] Un autre objet de l'invention concerne un liant minéral caractérisé par le fait :

- qu'il est choisi parmi les ciments, les matières premières pour la fabrication des ciments, les chaux hydrauliques et leurs mélanges, et
- qu'il contient de 0,001 à 1,3 % en poids, de préférence de 0,005 à 0,7 % en poids et plus préférentiellement encore de 0,01 à 0,5 % en poids d'un adjuvant tel que revendiqué, ce pourcentage étant exprimé en sec/sec comme décrit ci-dessus.

[0030] Selon une autre variante, l'invention concerne un liant minéral caractérisé par le fait :

- qu'il est choisi parmi les mortiers, coulis et bétons, liquides, pâteux ou solides, et
- qu'il contient de 0,005 à 5 % en poids, de préférence de 0,01 à 2 % en poids et plus préférentiellement encore de 0,02 à 1 % en poids d'un adjuvant tel que revendiqué, ce pourcentage étant exprimé en sec/sec comme décrit ci-dessus.

[0031] L'adjuvant selon l'invention peut être introduit au sein des liants minéraux selon une multitude de variantes. Il peut l'être en totalité lors d'une étape particulière de fabrication, de stockage, d'adjuvantation, d'hydratation, de transport ou de mise en place du liant minéral ou de manière fractionnée lors de plusieurs de ces étapes particulières. Il peut, par exemple, être utilisé, en tout ou partie, lors de la fabrication de liants minéraux pulvérulents, y compris au niveau même des cimenteries, avant, pendant et/ou après broyage ou lors de la préparation de mortiers ou bétons secs et/ou prêts à l'emploi. Il peut également être utilisé, en tout ou partie, lors du transport de liants minéraux pâteux ou liquides, ou de leur fabrication en usine ou sur chantier, et par exemple dans l'eau et/ou les granulats nécessaires à la préparation, notamment dans des enceintes appelées communément "centrales à béton", de mortiers, coulis ou bétons, ou juste avant le coulage de ceux-ci.

[0032] La présente invention a donc également pour objet un procédé de préparation d'un liant minéral caractérisé par le fait que l'on ajoute, en une ou plusieurs fois, un adjuvant tel que revendiqué à un liant minéral pulvérulent choisi dans le groupe comprenant les ciments, les matières premières pour la fabrication des ciments, les chaux hydrauliques, les mortiers et bétons secs et/ou prêts à l'emploi et leurs mélanges.

[0033] Selon une autre variante, l'invention concerne un procédé de préparation d'un liant minéral caractérisé en ce

que l'on ajoute, en une ou plusieurs fois, un adjuvant tel que revendiqué a) à un liant minéral non pulvérulent, en particulier pâteux ou liquide, choisi dans le groupe comprenant les mortiers, coulis et bétons et/ou b) à l'eau et/ou aux granulats nécessaires à la préparation dudit liant minéral non pulvérulent.

**[0034]** Le concept général de la présente invention repose sur l'utilisation conjointe d'un sucre ou d'un sucre oxydé et d'un sucre hydrogéné, pour l'adjuvantation de liants minéraux, notamment en vue d'en améliorer la plasticité et/ou les propriétés mécaniques.

**[0035]** Ces propriétés d'amélioration de la plasticité et/ou des caractéristiques mécaniques peuvent, comme il a été constaté par la Demanderesse, être également mises à profit avantageusement dans d'autres domaines industriels que les liants minéraux, en particulier des domaines non-alimentaires tels que les industries des plastiques, des résines thermodurcissables, des mastics et caoutchoucs, des colles et adhésifs, des peintures et vernis, des adjuvants pour forage ou du cuir.

**[0036]** En outre, il a été trouvé que de telles compositions associant de 1 à 99% d'un sucre ou d'un sucre oxydé et 99 à 1% d'un sucre hydrogéné, présentaient d'autres propriétés fonctionnelles d'intérêt et pouvaient notamment être utilisées comme :

- agents humectants, par exemple dans les industries du tabac, des colles et adhésifs ou des peintures et vernis,
- agents de régulation d'hydratation ou de déshydratation, par exemple dans les industries des plâtres comme il sera exemplifié ci-après, des briques et tuiles, des colles et adhésifs, des peintures et vernis, des adjuvants pour forage ou du bois,
- agents complexants par exemple dans les industries des plâtres comme il sera exemplifié ci-après, ou les industries de traitements de surface comme les industries du satinage de l'aluminium, des détergents et des compositions de lavage,
- agents réducteurs d'oxygène, par exemple dans les industries de la photographie, des adjuvants pour forage ou les industries de traitements de l'eau, notamment les eaux de chaudières ou les adjuvants anticorrosion,
- agents déboussants ou fragilisants, par exemple dans l'industrie de la fonderie.

**[0037]** Selon leurs usages, de telles compositions, lesquelles représentent de nouveaux produits industriels, se présentent sous forme solide ou liquide.

**[0038]** Quand elles sont utilisées sous forme liquide, ces nouvelles compositions présentent avantageusement une matière sèche (M.S.) se situant entre environ 30 et 85%, de préférence entre 40 et 80%.

**[0039]** Compte tenu de la remarquable applicabilité de tels produits, la présente invention a également pour objet une composition de matière, caractérisée en ce qu'elle contient :

- (A) de 1 à 99%, de préférence de 3 à 75% et plus préférentiellement encore de 5 à 60% d'un sucre ou d'un sucre oxydé, et
- (B) de 99 à 1%, de préférence de 97 à 25% et plus préférentiellement encore de 95 à 40% d'un sucre hydrogéné,

ces pourcentages étant exprimés en poids sec par rapport au poids sec total de sucre ou sucre oxydé et de sucre hydrogéné contenu dans ladite composition.

**[0040]** Selon une variante préférentielle, ladite composition :

- contient un sucre oxydé,
- est liquide et présente une matière sèche d'environ 30 à 85%, de préférence de 40 à 80%.

**[0041]** La présente invention concerne également l'utilisation d'une telle composition, outre dans le domaine des liants minéraux, dans les industries des plastiques et résines thermodurcissables, des mastics et caoutchoucs, des colles et adhésifs, des peintures et vernis, des adjuvants pour forage, du cuir, du tabac, des plâtres, des tuiles et briques, du bois, de traitements de surface, notamment du satinage, des détergents et compositions de lavage, de la photographie, de traitements de l'eau et de la fonderie, notamment en tant qu'agents plastifiants, humectants, régulateurs d'hydratation ou de déshydratation, complexants, réducteurs d'oxygène et/ou déboussants ou fragilisants.

**[0042]** Cette utilisation peut notamment concerner l'industrie des plâtres.

**[0043]** La présente invention va être décrite de façon encore plus détaillée à l'aide des exemples qui suivent et qui ne sont aucunement limitatifs.

**[0044]** Dans tous les exemples qui suivent, les mesures de l'étalement (en mm) et de résistances mécaniques (en MPa) à 17 heures, 24 heures, 48 heures, 14 jours ou 28 jours, ont été faites selon la norme CEN 196-01. Dans ces exemples, les abréviations suivantes sont utilisées : SGO : sirop de glucose (DE 37), oxydé selon le brevet EP 232 202, SMA : sirop de maltitol contenant en poids sur sec, 30 % de sorbitol et 45 % de maltitol, GSL : gluconate de sodium liquide, MALP : maltitol pur cristallisé MALTISORB<sup>®</sup> P200 commercialisé par la Demanderesse, LYCASIN<sup>®</sup> : sirop de

- maltitol commercialisé par la demanderesse contenant en poids sur sec, 3 % de sorbitol et 52 % de maltitol, POLYSORB<sup>R</sup> : sirop de glucose hydrogéné POLYSORB<sup>R</sup> 70/12/12 commercialisé par la Demanderesse contenant en poids sur sec, 12 % de sorbitol et 15 % de maltitol, ROCLYS<sup>R</sup> : sirop de glucose ROCLYS<sup>R</sup> B 3879 de DE d'environ 38, commercialisé par la demanderesse, MALTISORB<sup>R</sup> : sirop de maltitol MALTISORB<sup>R</sup> 70/75 commercialisé par la Demanderesse contenant en poids sur sec, 75 % de maltitol et 3 % de sorbitol, SG : sirop de glucose (DE 42) contenant en poids sur sec, 18 % de glucose et 14 % de maltose, SGH1 : sirop de glucose hydrogéné contenant en poids sur sec, 21 % de sorbitol et 13 % de maltitol, SGH2 : idem SGH1 mais contenant 11 % de sorbitol et 10 % de maltitol, XYLP : xylitol pur cristallisé XYLISORB<sup>R</sup> commercialisé par la demanderesse, ARAP : arabitol cristallisé, LACP : lactitol monohydrate cristallisé, LSB : lignosulfonates de sodium bruts, LSP : lignosulfonates de sodium désués, PAC : polyacrylates, TEA : triéthanolamine, PTS : phosphate trisodique, BOR : borax.

**EXEMPLE 1**

- [0045] On prépare des mortiers témoins T1a et T1b en mélangeant 450 g de ciment CPA 55 HP, ce ciment provenant soit d'un premier lot ("lot a") soit d'un second lot ("lot b"), avec 1350 g de sable normalisé et 225 g d'eau. On mesure l'étalement E en mm, le début de prise DP et la fin de prise FP en heures et minutes ainsi que les résistances mécaniques à 17 heures, 48 heures et 28 jours en MPa. Les résultats obtenus sont les suivants :

MORTIER TEMOIN	T1a	T2b
ETALEMENT	213,5	218,5
DEBUT PRISE	3H35	3H40
FIN PRISE	4H50	5H55
RESISTANCE 17H	10,8	11,9
RESISTANCE 48H	27	26,8
RESISTANCE 28J	48,4	52,2

**EXEMPLE 2**

- [0046] On prépare des compositions de mortier T1a selon l'EXEMPLE 1 ci-dessus dans lesquelles on ajoute 0,3 %, exprimé en poids sec/poids sec du ciment, de chacun des produits suivants : SGO, GSL, ROCLYS<sup>R</sup>, MALP, MALTISORB<sup>R</sup>, LYCASIN<sup>R</sup>, SMA, POLYSORB<sup>R</sup>, XYLP, ARAP, LSB, LSP et PAC. Les résultats obtenus sont repris ci-après :

Adjuvant (0,3 %)	E (mm)	R17H (MPa)	R48H (MPa)	R28J (MPa)
SGO	277	1,1	24	52,5
GSL	269,5	2,0	5	52,5
ROCLYS <sup>R</sup>	221,5	0,4	16,4	54,5
MALP	198,5	8,1	27,3	52,5
MALTISORB <sup>R</sup>	188,5	7,2	27,6	55
LYCASIN <sup>R</sup>	206	7,7	27,1	51
SMA	196,5	7,4	27,3	51,5
POLYSORB <sup>R</sup>	221,5	5,7	28,4	50,5
XYLP	205	7,9	ND*	56
ARAP	217	8,0	ND*	53
LSB	227,5	6	14,6	26,7
LSP	228,5	10,2	22,2	52
PAC	259,5	9,9	19,8	55,5

ND\* = Non Déterminé

[0047] Ces résultats montrent globalement que :

- les sucres (ROCLYS<sup>R</sup>) et sucres oxydés (SGO, GSL) sont extrêmement plastifiants et retardateurs de prise. Ils ne permettent pas d'obtenir, au jeune âge, une résistance suffisante pour décoffrer. Ils confèrent des résistances à 48 heures, inférieures au témoin T1a non adjuvanté (27 MPa).
- les sucres hydrogénés (MALP, MALTISORB<sup>R</sup>, LYCASIN<sup>R</sup>, SMA, POLYSORB<sup>R</sup>, XYLP et ARAP) sont beaucoup

moins plastifiants et retardateurs de prise que les sucres et sucres oxydés. Ils permettent d'obtenir, au jeune âge, une résistance suffisante pour décoffrer ( $R_{17H} = 5$  MPa). En outre, ils confèrent des résistances à 48 heures égales ou supérieures à celles du témoin T1a non adjuvanté.

- les lignosulfonates bruts (LSB) et désuésés (LSP) sont plus plastifiants que les sucres hydrogénés et moins que les sucres oxydés. Leurs performances à 17 heures et 48 heures sont inférieures à celles du témoin T1a non adjuvanté.
- à l'exception du produit LSB, l'ensemble des additifs testés confèrent des résistances à 28 jours supérieures à celle du témoin T1a non adjuvanté (48,4 MPa), à savoir se situant environ à 50 et 56 MPa.

### EXEMPLE 3

[0048] On prépare des mélanges d'un sucre oxydé (GSL) et d'un sucre hydrogéné (MALP) en faisant varier le ratio pondéral GSL/MALP (en sec/sec) du ratio 100 %/0 % au ratio 0 %/100 %. On ajoute 0,3 % de ces différents mélanges à des compositions de mortier T1a. Les résultats obtenus sont repris ci-après :

Adjuvant (0,3 %)	E (mm)	R17H (MPa)	R48H (MPa)	R28J (MPa)
GSL/MALP (100/0)	269,5	0	5	52,5
GSL/MALP (50/50)	266	1,6	20,5	54,0
GSL/MALP (25/75)	281	4,8	24,5	56,5
GSL/MALP (10/90)	269	7,5	29,7	63,0
GSL/MALP (0/100)	198,5	8,1	27,3	52,5

[0049] Ces résultats montrent que pour les mélanges testés, on assiste à des effets de synergie à la fois en termes de plasticité et, globalement, de résistance mécanique. Les mélanges présentant des ratios pondéraux GSL/MALP de 25/75 et 10/90 (sec/sec) se révèlent être des adjuvants particulièrement avantageux puisque permettant, entre autres, d'obtenir des résistances à 28 jours supérieures à 56 MPa, pouvant dépasser 60 MPa.

[0050] Les mêmes constats généraux ont été faits en remplaçant a) le produit GSL par le sucre oxydé SGO et b) le produit MALP par le sucre hydrogéné POLYSORB<sup>R</sup>...

[0051] La Demanderesse a observé que les effets de synergie étaient également obtenus et ce, que ce soit pour un ajout de 0,3 % ou de 0,15 %, en associant un sucre oxydé comme le produit GSL à d'autres sucres hydrogénés tels que les produits XYP (xyloitol cristallisé), LACP (lactitol cristallisé) ou MANP (mannitol cristallisé).

### EXEMPLE 4

[0052] Dans des compositions de mortier T1a, on ajoute 0,3 % de chacun des mélanges suivants :

- MALP/PAC avec un ratio pondéral sucre hydrogéné/polyacrylates de 50/50 en sec/sec,
- POLYSORB<sup>R</sup>/PAC avec un ratio pondéral sucre hydrogéné/polyacrylates de 50/50 également.

[0053] Les résultats obtenus sont repris ci-après et comparés à ceux enregistrés avec 0,3 %, respectivement, de chacun de ces sucres hydrogénés et de polyacrylates.

Adjuvant (0,3 %)	E (mm)	R17H (MPa)	R48H (MPa)	R28J (MPa)
MALP	198,5	8,1	27,3	32,5
POLYSORB <sup>R</sup>	221,5	5,7	28,4	50,5
PAC	259,5	9,9	19,8	55,5
MALP/PAC (50/50)	224,5	8,2	17	40,5
POLYSORB <sup>R</sup> /PAC (50/50)	301	4,8	20,6	37

[0054] Ces résultats montrent qu'il n'existe globalement pas d'effet de synergie entre des sucres hydrogénés et des produits synthétiques polycarboxylés tels que les polyacrylates. Au contraire, les associations entre sucre hydrogéné et polyacrylates génèrent des résistances mécaniques qui sont en deça de celles que l'on aurait pu prévoir en tenant compte des quantités respectives de sucre hydrogéné et de polyacrylates mis en oeuvre. De manière particulièrement surprenante, de telles associations confèrent au mortier testé des résistances à 28 jours particulièrement faibles (de l'ordre de 40 MPa), très significativement diminuées en regard de celles observées pour les produits testés isolément

(de l'ordre de 50-55 MPa). L'absence de synergie a été vérifiée avec mise en œuvre de 0,15 % de tels mélanges.

### EXEMPLE 5

5 [0055] Dans des compositions de mortier T1b, on ajoute 0,3 % de chacun des mélanges suivants selon l'invention :

- un mélange binaire du sucre oxydé GSL et du sucre hydrogéné SMA selon le ratio pondéral GSL/SMA de 5/95,
- un mélange ternaire contenant, en poids (sec/sec) 95 % d'un mélange binaire GSL/SMA, et 5 % de triéthanolamine (TEA),
- 10 - deux mélanges ternaires identiques à celui décrit ci-avant si ce n'est que l'on remplace la TEA par soit du phosphate trisodique (PTS), soit du borax (BOR),

[0056] Les résultats obtenus sont repris ci-après.

Adjuvant (0,3 %)	E (mm)	R48H (MPa)
GSL/SMA (5/95)	281,5	23
95 % GSL/SMA (5/95) + 5 % TEA	283,5	24,8
95 % GSL/SMA (5/95) + 5 % PTS	283,5	26,0
95 % GSL/SMA (5/95) + 5 % borax	282,5	24,8

[0057] Ces résultats montrent que la mise en œuvre d'une petite quantité d'adjuvant traditionnel au sein de l'adjuvant selon l'invention (5 % en sec/sec) permet encore d'améliorer plasticité et résistance à 48 heures.

### EXEMPLE 6

[0058] Dans le cadre de cet exemple, on étudie l'effet de l'incorporation d'un adjuvant selon l'invention dans un ciment non hydraté, porté et maintenu à température élevée. Plus précisément, on chauffe du ciment CPA 52,5 HP pendant 2 heures à 100°C environ puis on y incorpore, par mélange dans un dispositif de type ROBOT-COUPPE, 0,1 % en poids (sec/sec) de GSL, de SMA ou d'un adjuvant selon l'invention constitué par un mélange GSL/SMA (ratio pondéral de 5/95). On maintient ensuite le ciment adjuvanté ainsi obtenu pendant une heure à 100°C environ. Après refroidissement, on réalise un mortier à partir de ce ciment adjuvanté et ce, selon les modalités de l'EXEMPLE 1. Les résultats obtenus sont repris ci-après.

Adjuvant (0,1 %)	DP (H mn)	R17H (MPa)	R14J (MPa)
SANS	4H00	7,7	51,0
GSL	6H30	5,1	49,0
SMA	6H15	7,3	50,0
GSL/SMA (5/95)	5H50	7,5	54,0

[0059] Ces résultats montrent que, de façon surprenante, le mélange sucre oxydé/sucre hydrogéné testé est moins retardateur que chacun des composants dudit mélange (GSL et SMA). Ce mélange procure, en outre, des effets de synergie inattendus en termes de résistance et ce, tant au jeune âge qu'après 14 jours. Cet exemple montre qu'une composition sucre oxydé/sucre hydrogéné objet de l'invention peut également être avantageusement utilisée comme adjuvant au niveau même d'un ciment.

### EXEMPLE 7

50 [0060] On prépare un mortier témoin T1c de la même façon que les mortiers T1a et T1b. On y incorpore 0,3 % de chacun des produits suivants : SG, SGH1, SGH2, et des mélanges SG/SGH1 et SG/SGH2 en faisant varier les ratios pondéraux entre sucre et sucre hydrogéné. Les résultats obtenus sont repris ci-après.

Adjuvant (0,3 %)	E (mm)	DP (H mn)	FP (H mn)	R24H (MPa)
SANS	205	2H40	5H25	14,7
SG	234	11H40	17H40	0,5

(suite)

Adjuvant (0,3 %)	E (mm)	DP (H mn)	FP (H mn)	R24H (MPa)
SGH1	245	6H20	9H35	11,9
SG/SGH1 (50/50)	251,5	7H45	13H15	7,4
SG/SGH1 (25/75)	250	6H00	10H00	10,9
SGH2	251,5	6H30	8H30	11,5
SG/SGH2 (50/50)	276,5	7H15	15H00	6,1
SG/SGH2 (25/75)	267	7H40	9H55	8,8

[0061] Ces résultats montrent que le sucre SG est plastifiant mais extrêmement retardateur de prise. Il ne permet pas d'obtenir, au jeune âge, une résistance suffisante pour décoffrer. Les sucres hydrogénés SGH1 et SGH2 sont beaucoup moins retardateurs de prise. Ils permettent d'obtenir, au jeune âge, des résistances suffisantes pour décoffrer (11-12 MPa). De façon remarquable, les mélanges sucre/sucre hydrogéné testés procurent des effets de synergie et ce, tant en termes de plasticité que de résistance mécanique.

### EXEMPLE 8

[0062] Une composition X conforme à l'invention présentant une matière sèche de 50% environ et contenant, sur sec, 75% de gluconate de sodium et 25% de maltitol MALTISORB<sup>®</sup> P200, est utilisée dans la préparation d'un plâtre manuel selon la formulation suivante :

	kg en sec
plâtre (75% semi-hydraté - 25% surcuit)	998,8
amidon épaississant TEXALYS <sup>®</sup> V 213	0,4
chaux	0,3
composition X selon l'invention	0,5

[0063] Une formulation de plâtre témoin est préparée de la même façon si ce n'est que l'on n'y a pas introduit de composition X.

[0064] Il apparaît que la composition X permet :

- 1) de retarder suffisamment la prise du plâtre pour en permettre une mise en place aisée, et
- 2) d'obtenir, après séchage du plâtre, un enduit présentant un aspect lisse sans retrait ni craquelures.

[0065] Cet exemple montre que les compositions selon l'invention peuvent être avantageusement utilisées dans l'industrie des plâtres, en raison de leurs bonnes propriétés complexantes et de régulation de déshydratation.

### Revendications

1. Adjuvant pour liants minéraux caractérisé en ce qu'il comprend une composition contenant :

- (A) de 1 à 99 %, de préférence de 3 à 75 % et plus préférentiellement encore de 5 à 60 % d'un sucre ou d'un sucre oxydé, et
- (B) de 99 à 1 %, de préférence de 97 à 25 % et plus préférentiellement encore de 95 à 40 % d'un sucre hydrogéné,

ces pourcentages étant exprimés en poids sec par rapport au poids sec total de sucre ou sucre oxydé et de sucre hydrogéné contenu dans ladite composition.

2. Adjuvant selon la revendication 1 caractérisé en ce que :

- le sucre est choisi parmi les hydrolysats d'amidon, et/ou
- le sucre oxydé est choisi dans le groupe comprenant l'acide gluconique, l'acide glucarique, l'acide xyloique, l'acide arabinique, l'acide lactobionique, l'acide maltobionique, l'acide érythorbique, les hydrolysats d'ami-

- don oxydés, leurs sels et les mélanges quelconques d'au moins deux quelconques de ces produits, et/ou le sucre hydrogéné contenu dans ladite composition est choisi dans le groupe comprenant le sorbitol, le mannitol, le xylitol, l'arabitol, le maltitol, le lactitol, le maltotriitol, les hydrolysats d'amidon hydrogénés et les mélanges quelconques d'au moins deux quelconques de ces produits.

5

3. Adjuvant selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé en ce qu'il comprend également au moins un produit choisi parmi les phosphates, les sulfates, les borates, les amines, notamment la triéthanolamine, les sels de calcium, les dérivés de mélamines sulfonées ou de naphthalènes sulfonés, les polyacrylates, les polyols autres que les sucres hydrogénés, notamment le glycérol et les glycols, les lignosulfonates et les mélanges quelconques d'au moins deux quelconques desdits produits.

10

4. Adjuvant selon la revendication 3 caractérisé en ce qu'il comprend un produit choisi parmi les phosphates, les borates, les amines et leurs mélanges, le rapport pondéral entre ledit produit et la composition, exprimé en poids sec de produit sur le poids sec de la composition, étant compris entre 0,1 et 20 %, de préférence entre 0,5 et 15 % et plus préférentiellement encore entre 1 et 10 %.

15

5. Liant minéral caractérisé en ce qu'il contient de 0,001 à 5 % d'un adjuvant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, ce pourcentage étant exprimé en poids sec dudit adjuvant par rapport au poids sec total de matière (s) première(s) pour ciment avant broyage, de ciment, et/ou de chaux contenu dans ledit liant minéral.

20

6. Liant minéral selon la revendication 5 caractérisé en ce qu'il est choisi parmi les ciments, les matières premières pour la fabrication des ciments, les chaux hydrauliques et leurs mélanges et en ce qu'il contient de 0,001 à 1,3 %, de préférence de 0,005 à 0,7 %, et plus préférentiellement encore de 0,01 à 0,5 % d'un adjuvant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

25

7. Liant minéral selon la revendication 5 caractérisé en ce qu'il est choisi parmi les mortiers, coulis et bétons, liquides, pâteux ou solides et en ce qu'il contient de 0,005 à 5 %, de préférence de 0,01 à 2 %, et plus préférentiellement encore de 0,02 à 1 % d'un adjuvant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

30

8. Procédé de préparation d'un liant minéral caractérisé en ce que l'on ajoute, en une ou plusieurs fois, un adjuvant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 à un liant minéral pulvérulent choisi dans le groupe comprenant les ciments, les matières premières pour la fabrication des ciments, les chaux hydrauliques, les mortiers et bétons secs et/ou prêts à l'emploi et leurs mélanges.

35

9. Procédé de préparation d'un liant minéral caractérisé en ce que l'on ajoute, en une ou plusieurs fois, un adjuvant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 a) à un liant minéral non pulvérulent, en particulier pâteux ou liquide, choisi dans le groupe comprenant les mortiers, coulis et bétons et/ou b) à l'eau et/ou aux granulats nécessaires à la préparation dudit liant minéral non pulvérulent.

40

10. Utilisation conjointe d'un sucre ou d'un sucre oxydé et d'un sucre hydrogéné pour l'adjuvantage de liants minéraux, notamment en vue d'en améliorer la plasticité et/ou les propriétés mécaniques.

11. Composition de matière, caractérisée en ce qu'elle contient :

45

- (A) de 1 à 99%, de préférence de 3 à 75% et plus préférentiellement encore de 5 à 60% d'un sucre ou d'un sucre oxydé, et
- (B) de 99 à 1%, de préférence de 97 à 25% et plus préférentiellement encore de 95 à 40% d'un sucre hydrogéné,

50

ces pourcentages étant exprimés en poids sec par rapport au poids sec total de sucre ou sucre oxydé et de sucre hydrogéné contenu dans ladite composition.

55

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle contient un sucre oxydé, est liquide et présente une matière sèche de 30 à 85%, de préférence de 40 à 80%.

13. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 11 et 12 dans les industries des plastiques et résines thermodurcissables, des mastics et caoutchoucs, des colles et adhésifs, des peintures et vernis, des adjuvants pour forage, du cuir, du tabac, des plâtres, des tuiles et briques, du bois, de traitements de surface, notamment

du satinage, des détergents et compositions de lavage, de la photographie, de traitements de l'eau et de la fonderie, notamment en tant qu'agents plastifiants, humectants, régulateurs d'hydratation ou de déshydratation, complexants, réducteurs d'oxygène et/ou débourrants ou fragilisants.

5 14. Utilisation selon la revendication 13 dans l'industrie des plâtres.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55